

JP 9188830

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011442764 **Image available**

WPI Acc No: 1997-420671/*199739*

XRAM Acc No: C97-134883

High lustre pigment for metallic coating - comprises glass flakes with thin sputter deposited metal film

Patent Assignee: NISSHIN STEEL CO LTD (NISI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 9188830	A	19970722	JP 9617154	A	19960105	199739 B
------------	---	----------	------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 9617154 A 19960105

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 9188830	A	5
------------	---	---

Abstract (Basic): JP 9188830 A

The highly lustrous pigment is prepared by forming a thin metal film 50-200 Angstrom thick by sputtering on the surface of glass flakes having an average diameter of 10-300, (20-100) μm and an average thickness of 1-20, (5-10) μm . The metal includes gold, silver, copper, aluminium and their alloys.

ADVANTAGE - The pigment produces a metallic coating which a high quality appearance and strong adhesion to the substrate.

Dwg.1/1

Title Terms: HIGH; LUSTRE; PIGMENT; METALLIC; COATING; COMPRISE; GLASS; FLAKE; THIN; SPUTTER; DEPOSIT; METAL; FILM

Derwent Class: G01; L01; M13; M26

International Patent Class (Main): C09C-003/00

International Patent Class (Additional): C09D-005/38

File Segment: CPI

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-188830

(43)公開日 平成9年(1997)7月22日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 3/00	P B T		C 0 9 C 3/00	P B T
// C 0 9 D 5/38	P R F		C 0 9 D 5/38	P R F

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-17154	(71)出願人 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
(22)出願日 平成8年(1996)1月5日	(72)発明者 竹島 錠機 千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼 株式会社技術研究所内
	(72)発明者 杉田 修一 千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼 株式会社技術研究所内
	(72)発明者 白井 安 千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼 株式会社技術研究所内
	(74)代理人 弁理士 小倉 直

(54)【発明の名称】 高光輝性メタリック顔料

(57)【要約】

【目的】 高級なメタリック感を呈し、塗膜密着性に優れたメタリック塗装用の顔料を提供する。

【構成】 このメタリック顔料は、その目的を達成するため、平均粒径が10~300μmで平均厚みが1~20μmのガラスフレークの表面に、50~200Åの金属薄膜をスペッタリング法でコーティングしている。金属薄膜としては、Au, Ag, Cu, Al又はこれらの合金が使用される。

【効果】 薄い金属薄膜でも、十分なメタリック感をもつ塗膜表面をもつ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が $10\sim300\mu\text{m}$ で平均厚みが $1\sim20\mu\text{m}$ のガラスフレークの表面に、 $50\sim200\text{\AA}$ の金属薄膜をスパッタリング法でコーティングしてなる高光輝性メタリック顔料。

【請求項2】 請求項1記載の金属薄膜がAu, Ag, Cu, Al又はこれらの合金である高光輝性メタリック顔料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、什器、自動車車体、家電製品等にメタリック調の塗膜を形成する塗料に配合されるメタリック顔料に関する。

【0002】

【従来の技術】 メタリック塗料を使用した塗膜は、塗膜中に配合されている鱗片状のメタリック顔料に外部からの入射光が反射して輝き、塗膜の各種色調と相俟つて意匠性に優れた外観を呈する。この特異な表面外観を活用し、自動車、オートバイ等の車体にメタリック塗料が広く採用されている。メタリック顔料として、アルミ箔、錫箔、ステンレス鋼箔等の金属箔や雲母箔、板状酸化鉄等が使用されている。最近では、優れた光輝性を呈するメタリック顔料として、無電解ニッケルめっきや無電解銀めっきを施したガラスフレークが市販されている。このメタリック顔料を使用し、メタリック塗料（特開平4-359937号公報、特開平5-17710号公報等参照）、再帰光輝性塗料（特開平5-179174号公報参照）、スパークリング効果に優れた粘着テープ（特開平5-320588号公報参照）等が製造されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 良好的な光輝性を発現させるためには、 $500\sim2,000\text{\AA}$ と厚く銀めっきを施す必要があり、高価な銀を多量に消費することになる。しかも、無電解めっきでAgコーティングを施す場合、前処理、水洗、濾過、廃液処理等の多数の工程が必要となり、製造コストが高いものにつく。最近では更なる意匠性向上のために、より優れた光輝性をもつメタリック顔料の開発が望まれている。しかし、従来の方法では、より高い光輝性をもつメタリック顔料を製造することが極めて困難であった。更に、従来のメタリック顔料は、ほとんど白色、灰色等の無彩色のものであり、この点でも意匠性向上の観点から問題となっていた。他方、嗜好の多様化に伴って金色や赤色等に着色した高光輝性メタリック顔料が望まれるようになってきている。本発明は、このような要求に応えるべく案出されたものであり、金属薄膜をスパッタリング法でガラスフレークに施すことにより、従来のメタリック顔料に比較して優れた光輝性を呈し、しかも安価で着色も可能なメタリック顔料を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の高光輝性メタリック顔料は、その目的を達成するため、平均粒径が $10\sim300\mu\text{m}$ で平均厚みが $1\sim20\mu\text{m}$ のガラスフレークの表面に、 $50\sim200\text{\AA}$ の金属薄膜をスパッタリング法でコーティングしていることを特徴とする。金属薄膜としては、Au, Ag, Cu, Al又はこれらの合金が使用される。

【0005】

【実施の形態】 本発明で使用するガラスフレークは、平均粒径 $10\sim300\mu\text{m}$ 、平均厚み $1\sim20\mu\text{m}$ の鱗片状の粒子である。平均粒径が $10\mu\text{m}$ 未満のものは、塗膜中で一定方向に配向にくく、光輝感が出にくい。しかし、 $300\mu\text{m}$ を超える平均粒径では、きめ細かいメタリック感が得られない。一般的には、 $20\sim100\mu\text{m}$ の範囲が好ましい平均粒径である。ガラスフレークは、平均厚み $1\mu\text{m}$ 未満のものは製造困難であり、 $20\mu\text{m}$ を超える平均厚みでは塗膜の厚さに近くなり、塗装表面の平滑性を劣化させる。ガラスフレークの平均厚みは、 $5\sim10\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0006】 ガラスフレークとしては、元素ガラス、水素結合ガラス、酸化物ガラス、フッ化物ガラス、塩化物ガラス、硫化物ガラス、炭酸塩ガラス、硝酸塩ガラス、硫酸塩ガラス等を使用することができる。価格や性能の面からは、ケイ酸塩ガラス、ケイ酸アルカリガラス、ソーダ石灰ガラス、鉛ガラス、バリウムガラス、ホウケイ酸ガラス等の酸化物ガラスが好適である。ガラスフレークの表面にコーティングする金属としては、均一な薄膜が形成できるものである限り、その種類を問わない。たとえば、Au, Ag, Cu, Alまたはこれらの合金が掲げられる。なかでも、Agが最も優れた光線反射特性を呈する。AuやCuを使用すると、着色メタリック顔料が得られる。

【0007】 本発明では、スパッタリング法によって金属薄膜をコーティングしているので、無電解めっき法では困難な種々の合金も簡単にコーティングできる。たとえば、 $60\% \text{Au} - 40\% \text{Ag}$ 合金は、Auと同等の耐食性を保持し、且つ低コストの材料として使用される。 $80\% \text{Ag} - 20\% \text{Sn}$ 合金は、酸化錫の薄膜を形成し、優れた耐硫化変色性を呈する。 $60\% \text{Cu} - 40\% \text{Zn}$ 合金は、優れた耐食性を示すと共に、金色に着色できる。 $95\% \text{Al} - 5\% \text{Si}$ 合金は、皮膜を硬質化し、耐摩耗性を向上させる。このメタリック顔料は、メタリック調の塗膜を形成させるために塗膜に配合される外、印刷インクに混合し反射テープ、表示材料、看板等としても使用でき、各種のプラスチック製品に練り込んでウエルドラインの発生防止材としても使用できる。

【0008】 コーティング方法としては、スパッタリング法以外にイオンプレーティング法や真空蒸着法等が可能であるが、本発明者等が開発した粉末スパッタリング

法が最も適している。一般に、皮膜が厚くなるほど表面の凹凸が大きくなり、光輝性が低下するといわれている。たとえば、無電解めっき法では、1,000 Å以上に厚くコーティングしないと、粉末の表面全体を均一に被覆できないが、スパッタリング法によるとき1,000 Å未満の薄膜でも表面全体が均一に被覆される。そのため、スパッタリング法によって、より優れた光輝性を付与することが可能となる。しかも、Agのコーティング量を少なくできるため、製造コストの節減も図られる。

【0009】スパッタリング法では、プラズマ状態まで励起された金属原子がガラスフレークの表面に高速で衝突する現象を繰り返すので、金属皮膜形成時の核発生密度が極めて密になり、少量の金属でガラスフレークの表面を均一に被覆できる。この点、無電解めっき法では、予めガラスフレークの表面をパラジウム等で活性化処理し、パラジウムの付着部分が無電解めっき時の金属皮膜形成用核の発生点になる。物理吸着現象であるパラジウムの付着密度は、スパッタリング法におけるプラズマ状態に励起された金属原子の衝突密度と比較すると格段に小さいものと推察される。この相違のため、スパッタリング法によるとき、ガラスフレークの表面全体を均一に被覆するのに必要な金属薄膜を薄くすることができます。

【0010】スパッタリング法によってガラスフレークの表面を金属で均一に被覆した後、塗料中の分散性向上、樹脂との密着性改善及びコーティング皮膜の変色防止や耐食性向上のために、ステアリン酸、オレイン酸等の各種脂肪酸やベンゾトリアゾール、トリアジンチオール等の各種キレート剤又は各種カップリング剤で表面処理しても良い。カップリング剤の具体例としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、チタン系カップリング剤、ジルコニア系カップリング剤、アルミ系カップリング剤等が挙げられる。金属薄膜をコーティングしたガラスフレークは、ビヒクル成分(固形分)100重量部当り0.1~30重量%の割合で樹脂に配合される。この配合量が多すぎると、奥行きのある高級なメタリック感が得られにくくなる。使用量の上限は特に制約されるものではないが、樹脂の種類、要求される成形品の物性等に応じて適宜定められ、通常は20重量%まで、好ましくは5重量%までの範囲で配合される。

【0011】ビヒクル成分としては、基体樹脂及び架橋剤を主成分とする硬化性樹脂組成物が好ましい。基体樹脂には、架橋性官能基をもつアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等があり、可能な限り透明な樹脂が好ましい。架橋剤としては、メチロール化又はアルキルエーテル化メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイソシア

ネート化合物が好ましい。自己硬化性樹脂、熱硬化性樹脂も基体樹脂として使用できる。染料、顔料等で着色した樹脂も使用可能である。また、塗料用有機溶剤や水等を使用して顔料を樹脂に混合する。ガラスフレーク表面に各種金属をコーティングするスパッタリング法には、本発明者等が開発した粉末スパッタリング装置が好適に使用される。たとえば、粉末を収容した回転容器を回転させ、回転容器の内部に流動層を形成し、この流動層にスパッタリングする装置(特開平2-153068号公報参照)、繰り返される粉末の落下流にスパッタリングする装置(特開昭62-250172号公報)等が使用される。

【0012】

【実施例】

実施例1：本実施例では、図1に示した設備構成をもつ粉末スパッタリング装置を使用し、平均粒径10 μm、平均厚み1 μmの透明なソーダ石灰ガラスフレークに厚み50 ÅのAuコーティングを施した。この装置では、内径200 mm、軸方向長さ200 mmの回転ドラム1を2本のロール2で支持し、一方のロール2をモータ3で回転させている。回転ドラム1の内部には、周波数13.56 MHz、出力1.5 kWのマグнетロン型で、99.9重量%のAuをターゲットとする2個のAuスパッタリング源4が配置されており、投入された透明ガラスフレーク5にAuをスパッタリングする。

【0013】回転ドラム1の上方には外周に加熱コイル6を備えた減圧処理室7が配置されており、減圧処理室7の底部はバルブ8を備えた供給管9で回転ドラム1に接続されている。供給管9のバルブ8よりした側の部分は、Arガス導入管10が内部に挿入された二重管になっている。供給管9は、回転ドラム1の側面から内部に挿入され、先端が回転ドラム1の底部に伸長している。供給管9のバルブ8より下側に分岐管11が設けられており、分岐管11の先端が流体ジェットミル12に接続されている。更に、流体ジェットミル12の出側は、循環管13を介して減圧処理室7の上部に接続されている。分岐管11、循環管13にはバルブ14、15がそれぞれ装着されており、循環管13には固気分離装置16が接続されている。

【0014】ガラスフレーク5を回転ドラム1に100 g投入し、減圧処理室7を 3.0×10^{-3} Paに減圧した後、Arガス導入管10からArガスを $15 \text{ cm}^3/\text{分}$ の流量で導入し、透明ガラスフレーク5を分岐管11、流体ジェットミル12及び循環管13を経由して減圧処理室7に吸引移送した。そして、減圧処理室7で加熱コイル6により200°Cに30分間加熱し、乾燥・脱ガスした。次いで、回転ドラム1の雰囲気をArガスで完全に置換した後、減圧処理室7の透明ガラスフレーク5を供給管9から回転ドラム1に落下させ、回転ドラム1を5 rpmの回転速度で回転させながら、3.0 × 1

0^{-1} Pa の減圧雰囲気中でスパッタリング源 4 によりスパッタリングした。10 分後にスパッタリングを中止し、減圧処理室 7 を減圧にすると共に、Ar ガス導入管 10 から Ar ガスを回転ドラム 1 内に導入し、透明ガラスフレーク 5 を流体ジェットミル 12 経由で減圧処理室 7 に吸引返送し、スパッタリング中に塊状になった透明ガラスフレーク 5 を個々の粒子にほぐした。減圧処理室 7 に返送された透明ガラスフレーク 5 には、厚み 10 Å の Au が被覆されていた。このスパッタリング操作を 5 回繰り返すことにより、Au 皮膜を 50 Å に厚みにした後、固気分離装置 16 から回収した。

【0015】実施例 2～8：実施例 1 と同様の手順により、60%Au-40%Ag 合金、Ag、80%Ag-20%Sn 合金、Cu、60%Cu-40%Zn 合金、Al、95%Al-5%Si 合金をそれぞれ 50 Å、100 Å、100 Å、150 Å、150 Å、200 Å、200 Å の厚みになるように透明ガラスフレークの表面にコーティングした。

比較例 1：実施例 1 と同様の手順により、平均粒径 5 μm、平均厚み 1 μm の透明なソーダ石灰ガラスフレークの表面に、30 Å の厚みになるように Ag をコーティングした。

比較例 2：実施例 1 と同様の手順により、平均粒径 400 μm、平均厚み 300 μm の透明なソーダ石灰ガラスフレークの表面に、300 Å の厚みになるように Ag をコーティングした。

【0016】比較例 3：平均粒径 100 μm、平均厚み 5 μm の透明なソーダ石灰ガラスフレークの表面に、200 Å の厚みになるように Ag を無電解めっきした。無電解めっきでは、塩化第一錫 40 g / 1、塩酸 40 g / 1 を含む水溶液 1 リットルに透明ガラス粒子 500 g を投入し、60 °C で約 20 分間攪拌するセンシタイジングを行った後、脱イオン水で透明ガラス粒子を十分洗浄した。次いで、塩化パラジウム 2 g / 1、塩酸 20 g / 1 を含む水溶液 1 リットルに透明ガラス粒子を投入し、室温で約 20 分間攪拌した。このアクチベーション処理後、再び脱イオン水で洗浄した後、次の 2 種類の溶液を使用して無電解 Ag めっきを行った。

(1) Ag アンモニア溶液の調製：脱イオン水 100 ml に硝酸銀 8 g を加えて溶解し、これに脱イオン水 100 ml に水酸化カリウム 4 g を溶解させた溶液を混合した。得られた溶液は、次第に褐色になる傾向を示した。更に、水酸化アンモニウムを約 80 ml 加え、溶液の色が透明になるまで攪拌した。

【0017】(2) 還元溶液の調製：脱イオン水 200 ml に食卓砂糖 18 g を加えて溶解した。この溶液に濃硝酸約 4 ml を加え、得られた溶液を更に 30 分間沸騰させることにより食卓砂糖を転化糖に変えた。そして、溶液を室温まで冷却することにより還元溶液を調製した。銀アンモニア溶液 300 ml 中に前処理済み透明ガ

ラス粒子 500 g を投入し、室温で浴攪拌しながら 25 滴 / 分の緩慢な速度で還元溶液 200 ml を添加することにより、透明ガラス粒子に無電解めっきを施した。めっき終了後、透明ガラス粒子を十分に水洗し、乾燥した。これにより、厚み 200 Å の Ag 皮膜が透明ガラス粒子の表面に形成された。

【0018】比較例 4：比較例 3 と同様の手順により、透明ガラスフレークの表面に厚み 1,000 Å の Ag 薄膜を無電解めっきで施した。以上の各例で得られた合計 12 サンプルのメタリック顔料を使用し、以下に示す条件で塗装鋼板を作成した。各メタリック顔料 10 重量部にトルエン 8 重量部を加え、トルエン中に顔料を均一に分散させた。次いで、この分散液に熱硬化アクリル樹脂ワニス（三井東圧化学株式会社製 アルマテックス 448-O）60 重量部、メラミン樹脂ワニス（三井東圧化学株式会社製 ユーバン 20N-60）12 重量部及び 65% トルエン-35% n-ブタノール混合溶剤 15 重量部を加え、ディスペーで 30 分間攪拌し、塗料を調製した。

【0019】板厚 0.8 mm、幅 300 mm、長さ 500 mm の磨き鋼板を磷酸塩処理による前処理を施した後、カチオン電着塗料（日本ペイント株式会社製 パワートップ U-30）を使用して電着塗装し、160 °C で 30 分間加熱し、乾燥膜厚 20 μm の下塗り塗膜を形成した。次いで、中塗り塗料（日本ペイント株式会社製 オルガ P-2グレー）を常法に従って塗装し、140 °C で 30 分間加熱し、乾燥膜厚 35 μm の中塗り塗膜を形成した。形成された中塗り塗膜の上に、乾燥膜厚 15 μm となるようにメタリック顔料を配合した塗料をスプレー缶で静電噴霧塗装した。なお、メタリック塗料は、塗料用シンナー（日本ペイント株式会社製 ニッペ 298）で希釈し、粘度が 20 °C において No. 4 フォードカップで 1.5 秒となるように調製した。メタリック塗料を塗布した後、ウェット・オン・ウェットでクリヤー塗料（日本ペイント株式会社製 スーパーラック 128M-1）を塗装し、140 °C で 30 分間加熱し、乾燥全膜厚を 140 μm にした。

【0020】このようにして、各例で調製されたメタリック顔料を含む塗料を使用して塗装鋼板を作成した。各塗装鋼板について、以下の方法でメタリック感及び塗膜を形成している樹脂との密着性を調査した。メタリック感は、60 度鏡面反射率としてデジタル変角光沢計（スガ試験機株式会社製 UGV-5K）を用いて調査した。密着性は、40 °C の温水中に 10 日間浸漬した後の塗膜外観を肉眼で観察し、変色やフクレ等の有無で評価した。表 1 の調査結果にみられるように、本発明に従った実施例 1～8 のメタリック顔料を使用して得られた塗装鋼板は、比較例 1～4 のメタリック顔料を使用した塗装鋼板に比較して、実用上で十分な密着性を示すと共に、極めて優れたメタリック感を呈する表面状態であつ

た。また、Agを厚くコーティングした比較例4よりも優れたメタリック感が得られ、Agの消費量を節減できることが確認された。

【0021】

【表1】

表1：メタリック顔料の相違に応じた塗膜の物性

試験番号	ガラスフレーク		コーティング皮膜		塗膜の物性	
	平均粒径 (μm)	平均厚み (μm)	金属の種類	膜厚 (Å)	メタリック感 〔60度鏡面 反射率(%)〕	密着性 (40°C温水浸漬)
実施例1	10	1	Au	50	98	○
〃2	10	1	80%Au-40%Ag	50	96	○
〃3	100	5	Ag	100	99	○
〃4	100	5	80%Ag-20%Sn	100	97	○
〃5	200	10	Cu	150	95	○
〃6	200	10	60%Cu-40%Zn	150	93	○
〃7	300	20	Al	200	96	○
〃8	300	20	95%Al-5%Si	200	93	○
比較例1	5	1	Ag	30	55	×
〃2	400	30	Ag	300	88	○
〃3	100	5	Ag	200	81	×
〃4	100	5	Ag	1,000	85	○

【図面の簡単な説明】

【0022】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明のメタリック顔料は、スパッタリング法により金属薄膜をガラスフレークにコーティングしたものであり、薄い膜厚でもガラスフレークの表面全体を均一に被覆することができる。そのため、金属薄膜を薄くしても、高品質のメタリック感が得られる。このメタリック顔料は、塗料に混合し、鋼板上に塗装することによって、極めて優れたメタリック感を付与する。そのため、什器、自動車車体、家電製品の塗装等、幅広い分野で使用される。また、印刷インクに混合し、反射テープ、表示材料、看板等としても使用でき、各種のプラスチック製品に練り込んでウェルドラインの発生防止材としても使用できる。

【図1】 本実施例で使用した粉末スパッタリング装置

【符号の説明】

- 1 : 回転ドラム 2 : ロール 3 : モータ
- 4 : スパッタリング源 5 : 透明ガラスフレーク 6 : 加熱コイル
- 7 : 減圧処理室 8 : バルブ 9 : 供給管 10 : Arガス導入管
- 11 : 分岐管 12 : 流体ジェットミル 13 : 循環管 14 : パーツ
- 15 : 16 : 固気分離装置
- 17 : 18 : パーツ
- 19 : 20 : パーツ
- 21 : 22 : パーツ
- 23 : 24 : パーツ
- 25 : 26 : パーツ
- 27 : 28 : パーツ
- 29 : 30 : パーツ
- 31 : 32 : パーツ
- 33 : 34 : パーツ
- 35 : 36 : パーツ
- 37 : 38 : パーツ
- 39 : 40 : パーツ
- 41 : 42 : パーツ
- 43 : 44 : パーツ
- 45 : 46 : パーツ
- 47 : 48 : パーツ
- 49 : 50 : パーツ
- 51 : 52 : パーツ
- 53 : 54 : パーツ
- 55 : 56 : パーツ
- 57 : 58 : パーツ
- 59 : 60 : パーツ
- 61 : 62 : パーツ
- 63 : 64 : パーツ
- 65 : 66 : パーツ
- 67 : 68 : パーツ
- 69 : 70 : パーツ
- 71 : 72 : パーツ
- 73 : 74 : パーツ
- 75 : 76 : パーツ
- 77 : 78 : パーツ
- 79 : 80 : パーツ
- 81 : 82 : パーツ
- 83 : 84 : パーツ
- 85 : 86 : パーツ
- 87 : 88 : パーツ
- 89 : 90 : パーツ
- 91 : 92 : パーツ
- 93 : 94 : パーツ
- 95 : 96 : パーツ
- 97 : 98 : パーツ
- 99 : 100 : パーツ
- 101 : 102 : パーツ
- 103 : 104 : パーツ
- 105 : 106 : パーツ
- 107 : 108 : パーツ
- 109 : 110 : パーツ
- 111 : 112 : パーツ
- 113 : 114 : パーツ
- 115 : 116 : パーツ
- 117 : 118 : パーツ
- 119 : 120 : パーツ
- 121 : 122 : パーツ
- 123 : 124 : パーツ
- 125 : 126 : パーツ
- 127 : 128 : パーツ
- 129 : 130 : パーツ
- 131 : 132 : パーツ
- 133 : 134 : パーツ
- 135 : 136 : パーツ
- 137 : 138 : パーツ
- 139 : 140 : パーツ
- 141 : 142 : パーツ
- 143 : 144 : パーツ
- 145 : 146 : パーツ
- 147 : 148 : パーツ
- 149 : 150 : パーツ
- 151 : 152 : パーツ
- 153 : 154 : パーツ
- 155 : 156 : パーツ
- 157 : 158 : パーツ
- 159 : 160 : パーツ
- 161 : 162 : パーツ
- 163 : 164 : パーツ
- 165 : 166 : パーツ
- 167 : 168 : パーツ
- 169 : 170 : パーツ
- 171 : 172 : パーツ
- 173 : 174 : パーツ
- 175 : 176 : パーツ
- 177 : 178 : パーツ
- 179 : 180 : パーツ
- 181 : 182 : パーツ
- 183 : 184 : パーツ
- 185 : 186 : パーツ
- 187 : 188 : パーツ
- 189 : 190 : パーツ
- 191 : 192 : パーツ
- 193 : 194 : パーツ
- 195 : 196 : パーツ
- 197 : 198 : パーツ
- 199 : 200 : パーツ
- 201 : 202 : パーツ
- 203 : 204 : パーツ
- 205 : 206 : パーツ
- 207 : 208 : パーツ
- 209 : 210 : パーツ
- 211 : 212 : パーツ
- 213 : 214 : パーツ
- 215 : 216 : パーツ
- 217 : 218 : パーツ
- 219 : 220 : パーツ
- 221 : 222 : パーツ
- 223 : 224 : パーツ
- 225 : 226 : パーツ
- 227 : 228 : パーツ
- 229 : 230 : パーツ
- 231 : 232 : パーツ
- 233 : 234 : パーツ
- 235 : 236 : パーツ
- 237 : 238 : パーツ
- 239 : 240 : パーツ
- 241 : 242 : パーツ
- 243 : 244 : パーツ
- 245 : 246 : パーツ
- 247 : 248 : パーツ
- 249 : 250 : パーツ
- 251 : 252 : パーツ
- 253 : 254 : パーツ
- 255 : 256 : パーツ
- 257 : 258 : パーツ
- 259 : 260 : パーツ
- 261 : 262 : パーツ
- 263 : 264 : パーツ
- 265 : 266 : パーツ
- 267 : 268 : パーツ
- 269 : 270 : パーツ
- 271 : 272 : パーツ
- 273 : 274 : パーツ
- 275 : 276 : パーツ
- 277 : 278 : パーツ
- 279 : 280 : パーツ
- 281 : 282 : パーツ
- 283 : 284 : パーツ
- 285 : 286 : パーツ
- 287 : 288 : パーツ
- 289 : 290 : パーツ
- 291 : 292 : パーツ
- 293 : 294 : パーツ
- 295 : 296 : パーツ
- 297 : 298 : パーツ
- 299 : 300 : パーツ
- 301 : 302 : パーツ
- 303 : 304 : パーツ
- 305 : 306 : パーツ
- 307 : 308 : パーツ
- 309 : 310 : パーツ
- 311 : 312 : パーツ
- 313 : 314 : パーツ
- 315 : 316 : パーツ
- 317 : 318 : パーツ
- 319 : 320 : パーツ
- 321 : 322 : パーツ
- 323 : 324 : パーツ
- 325 : 326 : パーツ
- 327 : 328 : パーツ
- 329 : 330 : パーツ
- 331 : 332 : パーツ
- 333 : 334 : パーツ
- 335 : 336 : パーツ
- 337 : 338 : パーツ
- 339 : 340 : パーツ
- 341 : 342 : パーツ
- 343 : 344 : パーツ
- 345 : 346 : パーツ
- 347 : 348 : パーツ
- 349 : 350 : パーツ
- 351 : 352 : パーツ
- 353 : 354 : パーツ
- 355 : 356 : パーツ
- 357 : 358 : パーツ
- 359 : 360 : パーツ
- 361 : 362 : パーツ
- 363 : 364 : パーツ
- 365 : 366 : パーツ
- 367 : 368 : パーツ
- 369 : 370 : パーツ
- 371 : 372 : パーツ
- 373 : 374 : パーツ
- 375 : 376 : パーツ
- 377 : 378 : パーツ
- 379 : 380 : パーツ
- 381 : 382 : パーツ
- 383 : 384 : パーツ
- 385 : 386 : パーツ
- 387 : 388 : パーツ
- 389 : 390 : パーツ
- 391 : 392 : パーツ
- 393 : 394 : パーツ
- 395 : 396 : パーツ
- 397 : 398 : パーツ
- 399 : 400 : パーツ
- 401 : 402 : パーツ
- 403 : 404 : パーツ
- 405 : 406 : パーツ
- 407 : 408 : パーツ
- 409 : 410 : パーツ
- 411 : 412 : パーツ
- 413 : 414 : パーツ
- 415 : 416 : パーツ
- 417 : 418 : パーツ
- 419 : 420 : パーツ
- 421 : 422 : パーツ
- 423 : 424 : パーツ
- 425 : 426 : パーツ
- 427 : 428 : パーツ
- 429 : 430 : パーツ
- 431 : 432 : パーツ
- 433 : 434 : パーツ
- 435 : 436 : パーツ
- 437 : 438 : パーツ
- 439 : 440 : パーツ
- 441 : 442 : パーツ
- 443 : 444 : パーツ
- 445 : 446 : パーツ
- 447 : 448 : パーツ
- 449 : 450 : パーツ
- 451 : 452 : パーツ
- 453 : 454 : パーツ
- 455 : 456 : パーツ
- 457 : 458 : パーツ
- 459 : 460 : パーツ
- 461 : 462 : パーツ
- 463 : 464 : パーツ
- 465 : 466 : パーツ
- 467 : 468 : パーツ
- 469 : 470 : パーツ
- 471 : 472 : パーツ
- 473 : 474 : パーツ
- 475 : 476 : パーツ
- 477 : 478 : パーツ
- 479 : 480 : パーツ
- 481 : 482 : パーツ
- 483 : 484 : パーツ
- 485 : 486 : パーツ
- 487 : 488 : パーツ
- 489 : 490 : パーツ
- 491 : 492 : パーツ
- 493 : 494 : パーツ
- 495 : 496 : パーツ
- 497 : 498 : パーツ
- 499 : 500 : パーツ
- 501 : 502 : パーツ
- 503 : 504 : パーツ
- 505 : 506 : パーツ
- 507 : 508 : パーツ
- 509 : 510 : パーツ
- 511 : 512 : パーツ
- 513 : 514 : パーツ
- 515 : 516 : パーツ
- 517 : 518 : パーツ
- 519 : 520 : パーツ
- 521 : 522 : パーツ
- 523 : 524 : パーツ
- 525 : 526 : パーツ
- 527 : 528 : パーツ
- 529 : 530 : パーツ
- 531 : 532 : パーツ
- 533 : 534 : パーツ
- 535 : 536 : パーツ
- 537 : 538 : パーツ
- 539 : 540 : パーツ
- 541 : 542 : パーツ
- 543 : 544 : パーツ
- 545 : 546 : パーツ
- 547 : 548 : パーツ
- 549 : 550 : パーツ
- 551 : 552 : パーツ
- 553 : 554 : パーツ
- 555 : 556 : パーツ
- 557 : 558 : パーツ
- 559 : 560 : パーツ
- 561 : 562 : パーツ
- 563 : 564 : パーツ
- 565 : 566 : パーツ
- 567 : 568 : パーツ
- 569 : 570 : パーツ
- 571 : 572 : パーツ
- 573 : 574 : パーツ
- 575 : 576 : パーツ
- 577 : 578 : パーツ
- 579 : 580 : パーツ
- 581 : 582 : パーツ
- 583 : 584 : パーツ
- 585 : 586 : パーツ
- 587 : 588 : パーツ
- 589 : 590 : パーツ
- 591 : 592 : パーツ
- 593 : 594 : パーツ
- 595 : 596 : パーツ
- 597 : 598 : パーツ
- 599 : 600 : パーツ
- 601 : 602 : パーツ
- 603 : 604 : パーツ
- 605 : 606 : パーツ
- 607 : 608 : パーツ
- 609 : 610 : パーツ
- 611 : 612 : パーツ
- 613 : 614 : パーツ
- 615 : 616 : パーツ
- 617 : 618 : パーツ
- 619 : 620 : パーツ
- 621 : 622 : パーツ
- 623 : 624 : パーツ
- 625 : 626 : パーツ
- 627 : 628 : パーツ
- 629 : 630 : パーツ
- 631 : 632 : パーツ
- 633 : 634 : パーツ
- 635 : 636 : パーツ
- 637 : 638 : パーツ
- 639 : 640 : パーツ
- 641 : 642 : パーツ
- 643 : 644 : パーツ
- 645 : 646 : パーツ
- 647 : 648 : パーツ
- 649 : 650 : パーツ
- 651 : 652 : パーツ
- 653 : 654 : パーツ
- 655 : 656 : パーツ
- 657 : 658 : パーツ
- 659 : 660 : パーツ
- 661 : 662 : パーツ
- 663 : 664 : パーツ
- 665 : 666 : パーツ
- 667 : 668 : パーツ
- 669 : 670 : パーツ
- 671 : 672 : パーツ
- 673 : 674 : パーツ
- 675 : 676 : パーツ
- 677 : 678 : パーツ
- 679 : 680 : パーツ
- 681 : 682 : パーツ
- 683 : 684 : パーツ
- 685 : 686 : パーツ
- 687 : 688 : パーツ
- 689 : 690 : パーツ
- 691 : 692 : パーツ
- 693 : 694 : パーツ
- 695 : 696 : パーツ
- 697 : 698 : パーツ
- 699 : 700 : パーツ
- 701 : 702 : パーツ
- 703 : 704 : パーツ
- 705 : 706 : パーツ
- 707 : 708 : パーツ
- 709 : 710 : パーツ
- 711 : 712 : パーツ
- 713 : 714 : パーツ
- 715 : 716 : パーツ
- 717 : 718 : パーツ
- 719 : 720 : パーツ
- 721 : 722 : パーツ
- 723 : 724 : パーツ
- 725 : 726 : パーツ
- 727 : 728 : パーツ
- 729 : 730 : パーツ
- 731 : 732 : パーツ
- 733 : 734 : パーツ
- 735 : 736 : パーツ
- 737 : 738 : パーツ
- 739 : 740 : パーツ
- 741 : 742 : パーツ
- 743 : 744 : パーツ
- 745 : 746 : パーツ
- 747 : 748 : パーツ
- 749 : 750 : パーツ
- 751 : 752 : パーツ
- 753 : 754 : パーツ
- 755 : 756 : パーツ
- 757 : 758 : パーツ
- 759 : 760 : パーツ
- 761 : 762 : パーツ
- 763 : 764 : パーツ
- 765 : 766 : パーツ
- 767 : 768 : パーツ
- 769 : 770 : パーツ
- 771 : 772 : パーツ
- 773 : 774 : パーツ
- 775 : 776 : パーツ
- 777 : 778 : パーツ
- 779 : 780 : パーツ
- 781 : 782 : パーツ
- 783 : 784 : パーツ
- 785 : 786 : パーツ
- 787 : 788 : パーツ
- 789 : 790 : パーツ
- 791 : 792 : パーツ
- 793 : 794 : パーツ
- 795 : 796 : パーツ
- 797 : 798 : パーツ
- 799 : 800 : パーツ
- 801 : 802 : パーツ
- 803 : 804 : パーツ
- 805 : 806 : パーツ
- 807 : 808 : パーツ
- 809 : 810 : パーツ
- 811 : 812 : パーツ
- 813 : 814 : パーツ
- 815 : 816 : パーツ
- 817 : 818 : パーツ
- 819 : 820 : パーツ
- 821 : 822 : パーツ
- 823 : 824 : パーツ
- 825 : 826 : パーツ
- 827 : 828 : パーツ
- 829 : 830 : パーツ
- 831 : 832 : パーツ
- 833 : 834 : パーツ
- 835 : 836 : パーツ
- 837 : 838 : パーツ
- 839 : 840 : パーツ
- 841 : 842 : パーツ
- 843 : 844 : パーツ
- 845 : 846 : パーツ
- 847 : 848 : パーツ
- 849 : 850 : パーツ
- 851 : 852 : パーツ
- 853 : 854 : パーツ
- 855 : 856 : パーツ
- 857 : 858 : パーツ
- 859 : 860 : パーツ
- 861 : 862 : パーツ
- 863 : 864 : パーツ
- 865 : 866 : パーツ
- 867 : 868 : パーツ
- 869 : 870 : パーツ
- 871 : 872 : パーツ
- 873 : 874 : パーツ
- 875 : 876 : パーツ
- 877 : 878 : パーツ
- 879 : 880 : パーツ
- 881 : 882 : パーツ
- 883 : 884 : パーツ
- 885 : 886 : パーツ
- 887 : 888 : パーツ
- 889 : 890 : パーツ
- 891 : 892 : パーツ
- 893 : 894 : パーツ
- 895 : 896 : パーツ
- 897 : 898 : パーツ
- 899 : 900 : パーツ
- 901 : 902 : パーツ
- 903 : 904 : パーツ
- 905 : 906 : パーツ
- 907 : 908 : パーツ
- 909 : 910 : パーツ
- 911 : 912 : パーツ
- 913 : 914 : パーツ
- 915 : 916 : パーツ
- 917 : 918 : パーツ
- 919 : 920 : パーツ
- 921 : 922 : パーツ
- 923 : 924 : パーツ
- 925 : 926 : パーツ
- 927 : 928 : パーツ
- 929 : 930 : パーツ
- 931 : 932 : パーツ
- 933 : 934 : パーツ
- 935 : 936 : パーツ
- 937 : 938 : パーツ
- 939 : 940 : パーツ
- 941 : 942 : パーツ
- 943 : 944 : パーツ
- 945 : 946 : パーツ
- 947 : 948 : パーツ
- 949 : 950 : パーツ
- 951 : 952 : パーツ
- 953 : 954 : パーツ
- 955 : 956 : パーツ
- 957 : 958 : パーツ
- 959 : 960 : パーツ
- 961 : 962 : パーツ
- 963 : 964 : パーツ
- 965 : 966 : パーツ
- 967 : 968 : パーツ
- 969 : 970 : パーツ
- 971 : 972 : パーツ
- 973 : 974 : パーツ
- 975 : 976 : パーツ
- 977 : 978 : パーツ
- 979 : 980 : パーツ
- 981 : 982 : パーツ
- 983 : 984 : パーツ
- 985 : 986 : パーツ
- 987 : 988 : パーツ
- 989 : 990 : パーツ
- 991 : 992 : パーツ
- 993 : 994 : パーツ
- 995 : 996 : パーツ
- 997 : 998 : パーツ
- 999 : 1000 : パーツ